

University of Groningen

Conjugated molecules

Ye, Gang

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2019

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Ye, G. (2019). *Conjugated molecules: Design and synthesis of π -conjugated materials for optoelectronic and thermoelectric applications*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

De snelle ontwikkeling van geconjugeerde polymeren maakt het mogelijk dat de organische (opto)elektronische apparatuurstechnologie (organische veldeffecttransistoren, organische zonnecellen, organische lichtemitterende diodes en organische thermo-elektrische apparaten) zich in de laatste decennia in een snel tempo ontwikkelt. Om deze apparaten geschikt te maken voor de praktische toepassingen, zijn stabiele en efficiënte apparaten benodigd. Dit vereist nieuwe materialen met super-eigenschappen zoals een uitstekend ladingstransport en een hoge chemische en mechanische stabiliteit. Daarom is het fundamenteel begrip van de relatie tussen structuur en eigenschappen de sleutel tot het ontwerpen van nieuwe materialen die geschikt zijn voor deze apparaten.

Het wetenschappelijke doel van dit proefschrift is om chemische benaderingen te gebruiken voor het ontwerpen van nieuwe geconjugeerde polymeren met specifieke doeleinden: 1) het verbeteren van de oplosbaarheid van geconjugeerde polymeren in groene oplosmiddelen ter vervanging van zeer toxische gechloreerde oplosmiddelen die gebruikt worden tijdens de productie van organische elektronische apparaten; 2) het ontwerpen en synthetiseren van n-type geconjugeerde polymeren voor goed presterende organische thermo-elektrische apparaten en voor een beter begrip van de relatie tussen chemische structuur en prestatie en; 3) onderzoek naar nieuwe polymerisatiestrategieën om geconjugeerde polymeren te maken. In de tussentijd zijn we ook geïnteresseerd in het begrijpen van de relatie tussen de moleculaire structuur en ladingstransport in tunneljuncties van enkele moleculen en in monolaag moleculaire ensembles.

In Hoofdstuk 2, we rapporteren de synthese en karakterisatie van drie nieuwe aromatische polyketonen met repeterende eenheden gebaseerd op 2,2'-(2,5-dihexyl-1,4-fenyleen) dithiofeen (PTK), 2,2'-(9,9-dihexyl-9H-fluoreen-2,7-diyl)dithiofeen (PFTK) en 4,7-bis(3-hexylthiofeen-2-yl)benzo[c][1,2,5] thiadiazool (PBTk). Deze polymeren werden gesynthetiseerd door een éénpots Suzuki-Miyaura cross-coupling gepromoteerde homopolymerisatie, die een goede chemische integriteit bood. We onderzoeken systematisch de band-gap en de moleculaire energieniveaus van deze aromatische polyketonen door absorptie-spectroscopie, cyclovoltammetrie en middels theoretische berekeningen. Net als conventionele geconjugeerde polymeren vertoonden de aromatische polyketonen afstelbare opto-elektronische eigenschappen. Deze nieuwe aromatische polyketonen bezitten uitstekende thermische stabiliteit. Als bijzonderheid, vertoonden zij afstembare opto-elektronische eigenschappen onder zure omstandigheden.

In Hoofdstuk 3 ontwikkelen we een alternatief voor geconjugeerde polyelectrolyten waarin "spinloze dotering" formele ladingen in de hoofdstructuur van geconjugeerde polymeren introduceert, zonder de spin die vereist is om de overgang naar de metallische toestand te veroorzaken. Deze geconjugeerde polyionen (CPIs) zijn

intrinsieke halfgeleiders die volledig oplosbaar in en verwerkbaar zijn uit polaire, protische oplosmiddelen. In dit werk beschrijven we het ontwerp, de synthese en optische en elektronische eigenschappen van twee geconjugeerde polymeren **CPIZ-B** en **CPIZ-T** die gesloten-schil kationen in de hoofdstructuur bevatten, gebalanceerd door anionische staartgroepen. De synthese wordt bereikt door een statistische Suzuki-Miyaura-copolymerisatie met drie componenten waardoor het mogelijk was om de elektronische structuur te regelen maar ook om voldoende ionisch karakter voor verwerking van polaire, protische oplosmiddelen te behouden. Lichtabsorptiemetingen (UV-Vis-NIR), elektron paramagnetische resonantie (EPR) spectroscopie en “proof-of-concept” twee lagige organische zonnecellen bevestigen dat spinloze dotering optreedt. We hebben de zonnecellen gemaakt door films van **CPIZ-T** te gieten uit mengsels van water en mierenzuur (HCOOH), aangezien zure oplossingen noodzakelijk zijn om te voorkomen dat de kationen verdwijnen door reactie met water. Mierenzuur wordt geproduceerd op tonschaal en wordt veel gebruikt voor industriële en landbouwtoepassingen en als een voedingsadditief. Het is alleen brandbaar boven 85% gewichtsprocent (wt%), waardoor 80:20 v% HCOOH: H₂O oplossingen een haalbaar groen oplosmiddel zijn voor verwerking van organische halfgeleiders.

Moleculaire dotering van geconjugeerde polymeren is een belangrijke strategie voor het bereiken van efficiënte organische thermo-elektrische apparaten. De relatie tussen de moleculaire structuur van n-type geconjugeerde polymeren en de prestaties van de thermo-elektrische apparaten blijft onduidelijk. In Hoofdstuk 4 en Hoofdstuk 5 hebben we een serie van NDI-gebaseerde n-type geconjugeerde polymeren ontworpen, gesynthetiseerd en systematisch de relatie van de chemische architectuur met de moleculaire dotering onderzocht om de prestatie van de thermo-elektrische apparaten te verbeteren.

In Hoofdstuk 4 laten we zien hoe het type en de positie van zijkstaarten de n-dotering van donor-acceptor (D-A) copolymeren beïnvloedt. Vier verschillende combinaties van lineaire ethyleenglycol-gebaseerde polaire zijketens en traditionele alkylzijketens worden gebruikt, en de n-dotering door organische doteerstoffen in verschillende doteringconcentraties van de resulterende D-A-copolymeren is onderzocht. Het is gevonden dat polaire zijstaarten de vermenging van gastheer-DA-copolymeren met polaire doteringsstof in grote mate kunnen verbeteren in vergelijking met de alkylzijketens, waardoor het doteringsrendement van 0.25% in het geval van alleen alkylzijstaarten, tot 10-20% kan worden verhoogt. Bovendien vergemakkelijken de polaire zijketens ook de moleculaire pakking van de D-A-copolymeren en vergroten ze de mobiliteit met meer dan factor tien. Vanwege de voordelen van de polaire zijstaarten bereiken we een geoptimaliseerde geleidingsvermogen van 0.08 S/cm in het gedoteerde PNDI2TEG-T2DEG met de polaire zijstaarten op zowel D-als A-delen. Ons werk geeft inzicht in de rol die de zijketens spelen in moleculaire n-dotering, wat algemeen kan zijn voor de meerderheid van geconjugeerde polymeren.

In Hoofdstuk 5 hebben we aangetoond dat de thermo-elektrische prestatie van n-type donor-acceptor (D-A) copolymeren kan worden verbeterd met een factor > 1000 door de toestandsdichtheid (DOS) aan te passen via modificatie van de hoofd-

structuur. Het moleculaire ontwerp integreert sp^2 -N-atomen in de donor-eenheid van een van de NDI-2T gebaseerd D-A copolymeren (PNDI2TEG-2T). Door deze toepassing, werd een nieuw copolymeer genaamd PNDI2TEG-2Tz met verbeterde moleculaire vlakheid en $\pi - \pi$ overlapping verkregen. Bovendien is de moleculaire stapeling in de dunne film veranderd van een kop-aan-kop gedomineerde microstructuur naar een preferentiële zij-aan-zij wisselwerkingspatroon. Vanwege het moleculaire en microstructurele motief vertoont de PNDI2TEG-2Tz een veel smalere en dichtere DOS-energiedistributie dan PNDI2TEG-2T. Als gevolg vertoont, het gedoteerde PNDI2TEG-2Tz-copolymeer een hoog elektrisch geleidingsvermogen van 1.8 S/cm, wat meer dan drie ordes van grootte verbetering is in vergelijking met het ongemodificeerde D-A copolymeer. Bovendien vermindert de versmalling van de DOS distributie het verlies van de Seebeck-coëfficiënt, en leidt het tot een verbeterde arbeidsfactor van $4.5 \mu W m^{-1} K^{-2}$, wat een zeer goed resultaat betreft voor n-type organische thermo-elektrische componenten. Ons werk biedt inzicht in het fundamentele begrip van moleculaire dotering en het biedt een nieuw perspectief voor het ontwerpen van efficiënte n-type OTE materialen door het afstemmen van de elektronische toestanddichtheid (DOS).

Begrip van de principes die het ladingstransport via π moleculen die tussen twee elektroden geplaatst zijn regeren is van fundamenteel belang op het gebied van moleculaire elektronica. Het doel van dit hoofdstuk is tweedelig. Het eerste is een beter begrip van de relaties tussen conjugatiepatroon, moleculaire lengte en geleiding te krijgen. Om dit doel te bereiken, hebben we de bindingstopologie methode gebruikt om een serie van moleculaire draden te ontwerpen en te synthetiseren; thieno [3,2-b] thiofeen (**TT-1**, lineaire conjugatie), bithiopheen (**BT**, lineaire conjugatie), thieno [2,3-b] thiofeen (**TT-2**, kruis-conjugatie en een isomeer van **TT-1**). We hebben het ladingstransport van deze drie moleculaire draden in tunneljuncties onderzocht door een verscheidenheid van experimentele platforms te combineren zoals zelf-geassembleerde monolagen met grote oppervlakte (SAMs) gemeten met EGain-topcontacten en atoomkrachtmicroscopie met geleidende tip (CP-AFM). Door middel van een combinatie van dichtheidsfunctioneeltheorie (DFT) berekeningen en experimentele resultaten, laten we zien dat kruisconjugatie quantum interferentie (QI) kenmerken produceert die het ladingstransport domineren en een laage geleiding veroorzaken.

Het tweede doel is om de specifieke effecten van bindingstopologie en elektronegativiteit op de diepte en positie van QI-kenmerken te isoleren. Om dit probleem aan te pakken hebben we een tweede serie moleculen van benzodithiofeenderivaten (**BDT-n**) ontworpen en gesynthetiseerd; benzo [1,2-b:4,5-b'] dithiofeen (**BDT-1**, lineair geconjugateerd), benzo [1,2-b: 4,5-b'] dithiofeen-4,8-dion (**BDT-2**, kruis-geconjugateerd met chinon) en benzo [1,2-b: 5,4-b'] dithiofeen (**BDT-3**, kruis-geconjugateerd en een isomeer van **BDT-1**). We onderzochten het ladingstransport van de serie moleculaire draden in tunneljuncties met verschillende experimentele platforms. Door een combinatie van dichtheidsfunctioneeltheorie (DFT) berekeningen en experimentele resultaten, laten we zien dat kruisconjugatie een kwantuminterferentiekenmerk produceert dat leidt tot een lagere geleiding. De aanwezigheid van een interferentiekenmerk en de positie ervan kan onafhankelijk worden

geregeld door manipulatie van de bindingstopologie en elektronegativiteit. Dit is de eerste studie waarin deze twee parameters experimenteel gescheiden worden. Het wordt aangetoond dat de geleiding van een tunneljunctie afhankelijk is van de positie en diepte van een QI-functie, die beide synthetisch kunnen worden gecontroleerd.